

王涛, 郭晖, 刘秀铭等. 2015. 澳大利亚悉尼 Long Reef Beach 中新世古土壤岩石磁学特征及环境意义. 地球物理学报, 58(3):971-981, doi:10.6038/cjg20150322.

Wang T, Guo H, Liu X M, et al. 2015. Magnetic properties of a Miocene paleosol section in Long Reef Beach, Sydney, Australia and their environmental implications. *Chinese J. Geophys.* (in Chinese), 58(3):971-981, doi:10.6038/cjg20150322.

澳大利亚悉尼 Long Reef Beach 中新世 古土壤岩石磁学特征及环境意义

王涛¹, 郭晖², 刘秀铭^{1, 3*}, 吕宾¹, 毛学刚¹,
周子博¹, 温昌辉¹, 侯顺民¹, 苏龙剑¹

1 福建师范大学地理科学学院, 福建省湿润亚热带山地生态重点实验室(省部共建国家重点实验室培育基地), 福州 350007

2 甘肃省油气资源研究重点实验室(中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心);
中国科学院油气资源研究重点实验室, 兰州 730000

3 Department of Environment and Geography, Macquarie University, Sydney NSW 2109, Australia

摘要 本文对发育在澳大利亚悉尼附近的 Long Reef Beach 中新世古土壤剖面进行了系统的岩石磁学研究, 测量了磁化率、饱和磁化强度、饱和等温剩磁、非磁滞剩磁等常温磁学参数和磁滞回线, 并对所有样品进行了热磁分析. 实验结果表明: 全新世软土层主要磁性矿物为 MD 颗粒磁铁矿, 磁性矿物含量与黄土高原黄土层相当. 中新世老成土层随地层深度增加主要磁性矿物由磁铁矿转变为磁赤铁矿, 随着磁铁矿向磁赤铁矿的转化, 开始出现赤铁矿; 磁性矿物粒径分布较广, 以 PSD 颗粒为主, 其次为 SD 颗粒, 同时含有少量 MD 颗粒; 磁性矿物含量高于黄土高原强发育古土壤层. 中新世红土矿层主要磁性矿物为赤铁矿, 同时含有少量磁赤铁矿和针铁矿, 属于铁的富集层, 赤铁矿以 SD 颗粒为主, 含少量 PSD 和 MD 颗粒. Long Reef Beach 中新世古土壤形成时期, 对应着一种全球性高温多雨气候, 地表化学风化作用十分强烈. 丰富的降水, 导致中新世老成土层发生淋溶作用, 磁铁矿在向下淋溶迁移过程中逐渐氧化为磁赤铁矿和赤铁矿, 铁氧化物最终在红土矿层淀积, 磁赤铁矿经高温压实作用再结晶转化为赤铁矿. 磁性矿物转化过程可概括为磁铁矿—磁赤铁矿化的磁铁矿—磁赤铁矿—赤铁矿, 其中部分磁赤铁矿具有热稳定性, 在空气(氩气)环境中加热到 700 °C 未发生转化.

关键词 环境磁学; Long Reef Beach; 中新世古土壤; 岩石磁学

doi:10.6038/cjg20150322

中图分类号 P318

收稿日期 2014-04-28, 2014-11-02 收修定稿

Magnetic properties of a Miocene paleosol section in Long Reef Beach, Sydney, Australia and their environmental implications

WANG Tao¹, GUO Hui², LIU Xiu-Ming^{1, 3*}, LÜ Bin¹, MAO Xue-Gang¹,
ZHOU Zi-Bo¹, WEN Chang-Hui¹, HOU Shun-Min¹, SU Long-Jian¹

1 Key Laboratory for Subtropical Mountain Ecology (Ministry of Science and Technology and Fujian Province Funded),
College of Geographical Sciences, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China

2 Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Gansu Province, Key Laboratory of Petroleum Resources Research,
Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

3 Department of Environment and Geography, Macquarie University, Sydney NSW 2109, Australia

Abstract Early Miocene paleosols, dated back to 17 Ma BP, are prevalently distributed in the

基金项目 国家自然科学基金(41210002 和 41402149)资助.

作者简介 王涛, 男, 27 岁, 硕士研究生, 主要从事环境磁学与第四纪环境演变研究. E-mail: wtiao1214@163.com

* **通讯作者** 刘秀铭, 男, 教授, 主要从事风积地层与环境磁学方面研究. E-mail: xliu@fjnu.edu.cn

Sydney area, of which laterite strata was previously thought to form in tropic environments with high temperature and humidity. However, the Australia plate did not yet drift to current position during the early Miocene when Sydney paleolatitude was 45°S — 50°S , thus belonging to the temperate zone. So, what were the paleoenvironments like during the laterite development remains controversial. In order to better understand and investigate the paleoclimate of Sydney during the early Miocene, a typical paleosol profile with laterite, located at the Long Reef Beach (LRB) town (northeast of Sydney), was taken for analysis, which was divided into three parts: Holocene part, Miocene Ultisol part and Miocene Laterite part.

Environmental magnetism, an efficient approach to acquire environment information recorded by magnetic minerals, has been successfully used in study of loess-paleosols. Herein, this approach is first introduced to study the Miocene paleosol, i. e. LRB. Rock magnetic measurements on all samples ($n=55$) include low field magnetic susceptibility (χ), saturation isothermal remanent (SIRM), saturation magnetization (M_s), anhysteretic remanent magnetization (ARM), magnetic hysteresis loops, and thermomagnetic analysis (i. e. $M-T$ & $\kappa-T$ curves).

Magnetic assemble in the Holocene part, which is compatible with counterparts in the Chinese loess plateau (CLP), is dominated by magnetite in the multi-domain (MD). For the Miocene Ultisol part, a trend of magnetic transformation from magnetite into maghemite against depth was observed, which coexisted with appearance of hematite. It is characteristic of higher magnetic concentration than developed paleosol in CLP and a large grain size distribution ranging from single domain (SD) to MD, and the most important is pseudo-single domain (PSD). The part of Miocene Laterite is much higher magnetic concentration and characteristic of predominant hematite with slight concentration of maghemite and goethite. The grain size of hematite is dominated by SD, at the same time showing a bit of PSD and MD.

LRB Miocene paleosol is speculated to have formed in a context of exceeding rain precipitation and high temperature, where intense chemical weathering on the Earth surface occurred. The gradual alternation of magnetite into maghemite and hematite seen in the part of Miocene Ultisol can be attributed to low temperature oxidation due to eluviation caused by abundant rainfall. Maghemite, formed in the part of Miocene Ultisol, leached downwards and was transformed into stable hematite due to high temperature and recrystallization in the part of Miocene Laterite. The conversion process of magnetic minerals with increasing chemical weathering can be summarized as magnetite-magnetite core wrapped by maghemite shell-maghemite-hematite. Maghemite thermal stability was observed in a part of samples, which might be due to its coarser grain size or Fe^{3+} replacement by Al^{3+} .

Keywords Environmental magnetism; Long Reef Beach; Miocene paleosol; Rock magnetism

1 引言

澳大利亚悉尼附近广泛分布着一套砖红壤(Laterite)地层,它被认为是中新世早期(17 Ma B P)发育在准平原上的古土壤,形成时期对应着一种热带湿润气候(Faniran, 1968, 1971; Retallack, 1976, 1977, 1997a).这套红色古土壤地层被看作是悉尼地区新生代时期的一个标准地层单位,它在

形成时期覆盖了整个准平原地区,后期的地壳抬升以及风化剥蚀作用破坏了它的表面形态,使其变为一个个孤立残存的剖面.也有学者依据悉尼中新世时期的古地理纬度(45°S — 50°S),认为这套地层形成时期不可能是一种热带气候(Johnson et al., 1976).针对这种疑问,Retallack(2010)对不同地质时期砖红壤在全球的分布进行了研究.他认为第四纪以来形成的砖红壤都分布在南北回归线之间的热带地区,而第四纪之前形成的砖红壤会从热带地区

扩展到极地地区,它的形成对应着一种大气 CO_2 浓度很高的极端气候事件,Long Reef Beach 古土壤形成时期全球 CO_2 浓度可达 $754 \pm 153 \mu\text{L/L}$ 。

环境磁学(Thompson and Oldfield, 1986)是基于样品(主要为沉积物)的磁学性质与其所处的环境密切相关,从而可应用磁性参数来重塑环境演化历史的一门分支学科。自产生以来,环境磁学方面最为重要的成果,是发现中国第四纪黄土-古土壤序列的磁化率所代表的气候变化与深海沉积物氧同位素结果能很好对比(Heller and Liu, 1982, 1984; Kukla et al., 1988)。在环境磁学的推动下,中国第四纪黄土-古土壤研究取得了举世瞩目的成就,东亚季风影响下的中国黄土古气候及其全球变化研究已发展到一个崭新的阶段。近年来,随着研究的深入,国内外学者已将环境磁学应用到了更老地层的研究当中。Hao 等(2008, 2009, 2012)利用环境磁学手段,对中新世早期(22 Ma B P)开始沉积的秦安黄土-古土壤剖面进行了古气候变化研究;Qiang 等(2010)对庄浪红粘土钻孔的磁地层学研究,进一步将我国黄土高原风尘沉积历史推进到了距今 25 Ma 的渐新世晚期;有学者对北美两个古生代剖面(科罗拉多州的 Maroon Formation 剖面 and 犹他州的 lower Cutler beds 剖面)进行了磁学分析(Cogoini et al., 2001; Soreghan et al., 2002; Tramp et al., 2004),发现 Maroon Formation 剖面磁化率与成土作用能够很好地成正相关关系,磁化率能够反映古气候特征,而犹他州的 lower Cutler beds 剖面,磁化率与成土强度则没有规律可言。可见,环境磁学在更老地层及不同沉积相古气候研究中,还存在一些有待解决的问题。本文以环境磁学为手段,对发育于澳大利亚悉尼附近中新世时期的 Long Reef Beach 古土壤剖面进行研究,拟探索磁学参数在中新世红色地层中的变化规律及环境指示意义。

2 研究区概况与实验方法

2.1 剖面信息及样品采集

Long Reef Beach 古土壤剖面(33.743269°S, 151.305244°E)位于澳大利亚新南威尔士州,悉尼市东北部的沿海东岸(图 1a)。悉尼地势西部高,东临太平洋,有东澳大利亚暖流经过,在副热带高压带以及东南信风的交替控制下,形成了亚热带季风性湿润气候。冬季平均气温在 0°C 以上,夏季平均气温在 25°C 左右,降水在年内有较明显的区别,主要集中在夏季,年降水量大约在 1000 mm 左右。

研究剖面厚 6.9 m(图 1b),自上而下可分为三层(Retallack, 2010):(1)全新世软土层(1~1.2 m)。土壤为黑褐色,表层含砂,结构松散,有机质含量高,下部质地坚硬,呈块状,与下伏地层不整合接触;(2)中新世老成土层(1.2~5.2 m)。颜色自上而下由褐黄色—浅褐红色—深褐红色逐渐变化,局部有灰白色土壤,呈网纹状,属于土壤发生层中的淋溶层,底部有铁质结核淀积;(3)中新世红土矿层(5.2~6.9 m)。呈棕红色,属于土壤发生层中的淀积层,铁质胶结,密度高,硬度大。剖面下伏三叠纪紫色砂岩(Retallack, 1997b)。对剖面进行连续采样,上部 0~1 m 样品间距为 20 cm,中部 1~5.4 m 间距为 10 cm,下部 5.4~6.9 m 间距为 30 cm,共获散样 55 个。

2.2 实验方法

样品置于室内自然晾干,将干燥后的样品轻轻研磨成粉末,用塑料薄膜包紧装入磁学专用样品盒,分别测量下述各项磁学参数:使用 Bartington MS2B 型磁化率仪测量低频磁化率(χ_{lf})和高频磁化率(χ_{hf}),频率分别为 470 Hz 和 4700 Hz,计算出百分比频率磁化率 $\chi_{fd}\% = 100\% \times (\chi_{lf} - \chi_{hf}) / \chi_{lf}$;使用 DTECH 交变退磁仪和 Molspin Minispin 旋转磁力

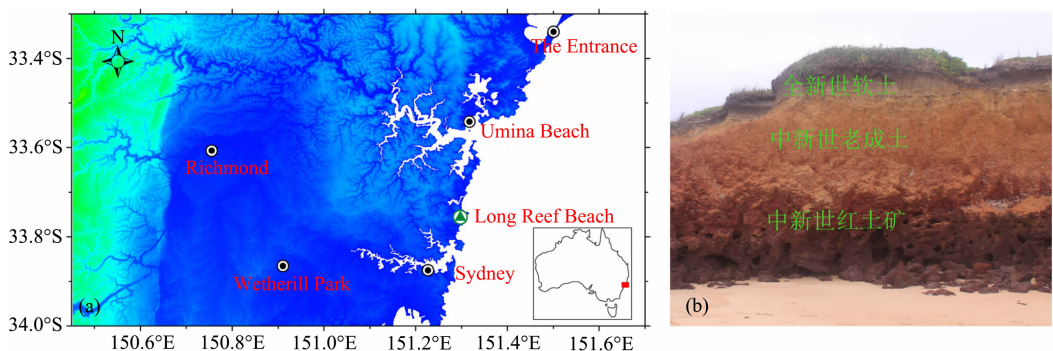


图 1 研究区位置示意图(a)及剖面照片(b)

Fig. 1 Sketch map of study area (a) and the photo of the section (b)

仪测量非磁滞剩磁 (ARM), 交变场峰值为 100 mT, 直流场为 50 μ T, 计算出非磁滞磁化率 (χ_{ARM}), 计算公式为 ARM/H (H 为直流场值); 使用 MMPM10 强磁仪对样品施加强磁场, 等温剩磁 (IRM) 和饱和等温剩磁 (SIRM) 在 Molspin Minispin 旋转磁力仪上测量, 剩磁矫顽力 (B_{cr}) 由 $\text{IRM}_{-x\text{mT}}$ 线性内插获得, 并计算获得磁化系数 $F_{300\text{mT}}(\%) = (\text{IRM}_{300\text{mT}}/\text{SIRM}) \times 100\%$. 磁滞回线和磁化强度随温度变化曲线 ($M-T$ 曲线) 由 VFTB (Variable Field Transition Balance) 居里称测量. $M-T$ 曲线测量过程中所加磁场为 110 mT, 样品在空气环境中加热至 700 $^{\circ}\text{C}$ 随即冷却至室温. 磁滞回线和 $M-T$ 曲线均采用 Analyzer 分析软件进行数据处理, 磁滞回线未进行顺磁矫正. 磁化率随温度变化曲线 ($\kappa-T$ 曲线) 由卡帕桥 KLY-3 磁化率仪和 CS-3 加热装置测量. 测量过程中, 样品处于氩气环境中, 测量频率为 976 Hz, 磁场强度为 200 A/m, 最高加热温度为 700 $^{\circ}\text{C}$. 利用 AGICO 公司的卡帕桥分析软件 Cureval8 对 $\kappa-T$ 曲线进行测量背景矫正.

3 实验结果

3.1 高温磁学特征

热磁分析包括磁化强度随温度变化曲线 ($M-T$ 曲线) 和磁化率随温度变化曲线 ($\kappa-T$ 曲线). 磁化强度只与磁性矿物的种类和含量有关, 与磁性矿物颗粒的大小无关, 因此 $M-T$ 曲线只反映样品加热过程中磁性矿物的相变和居里温度, 可用来鉴别磁性矿物种类 (VanVelzen and Dekkers, 1999a; Goguitchaichvili et al., 2001). 磁化率还受到磁性矿物颗粒大小的影

响, 因此 $\kappa-T$ 曲线还反映样品加热过程中磁性矿物磁畴的变化 (Hroudá, 1994), 相较 $M-T$ 曲线, $\kappa-T$ 曲线的解读更为复杂. 图 2 是悉尼 Long Reef Beach 剖面各地层代表性样品的 $M-T$ 曲线 (图 2a—2e) 和 $\kappa-T$ 曲线 (图 2f—2j). 随地层深度增加 $M-T$ 曲线表现出较大差别. 全新世软土层样品 (图 2a) 冷却曲线位于加热曲线上方, 可能是由于表土中含较多有机质, 加热过程中有机质燃烧形成还原环境, 使更多的含铁硅酸盐矿物转化为强磁性磁铁矿所致 (Hanesch and Petersen, 2006). 样品居里点 (T_c) 稍低于磁铁矿的居里温度 580 $^{\circ}\text{C}$, 说明主要磁性矿物为磁铁矿. 中新世老成土层各样品 (图 2b—2d) 曲线形态较为相似, 冷却曲线都位于加热曲线的下方, 但有趣的是随地层深度的增加, 各样品的 T_c 不断升高. 2 m 处样品的 T_c 为 580 $^{\circ}\text{C}$, 而且在温度升高到 T_c 之后, 样品表现出完全的顺磁性特征, 说明主要载磁矿物为磁铁矿, 不含其他硬磁性矿物 (Thompson and Oldfield, 1986; Dunlop and Özdemir, 1997). 3 m 处样品 T_c 为 620 $^{\circ}\text{C}$, 高于磁铁矿的 T_c , 冷却曲线与加热曲线 T_c 相同, 推测可能是因为磁铁矿颗粒发生低温氧化, 形成磁铁矿内核和磁赤铁矿外壳的双层结构, 使其 T_c 升高 (Van Velzen and Dekkers, 1999b; Liu et al., 2012). 4.4 m 处样品 T_c 为 645 $^{\circ}\text{C}$, 达到磁赤铁矿的 T_c , 冷却曲线与加热曲线 T_c 相同, 说明主要载磁矿物为热稳定磁赤铁矿. 另外, 3 m 和 4 m 处样品在温度升高到 T_c 之后, 仍保留有一定的磁化强度, 说明还有其他硬磁性矿物的存在, 推测为赤铁矿. 各样品冷却后磁化强度的降低, 则是因为在空气环境 (氧化环境) 下加热, 部分磁铁矿/磁赤铁矿转化

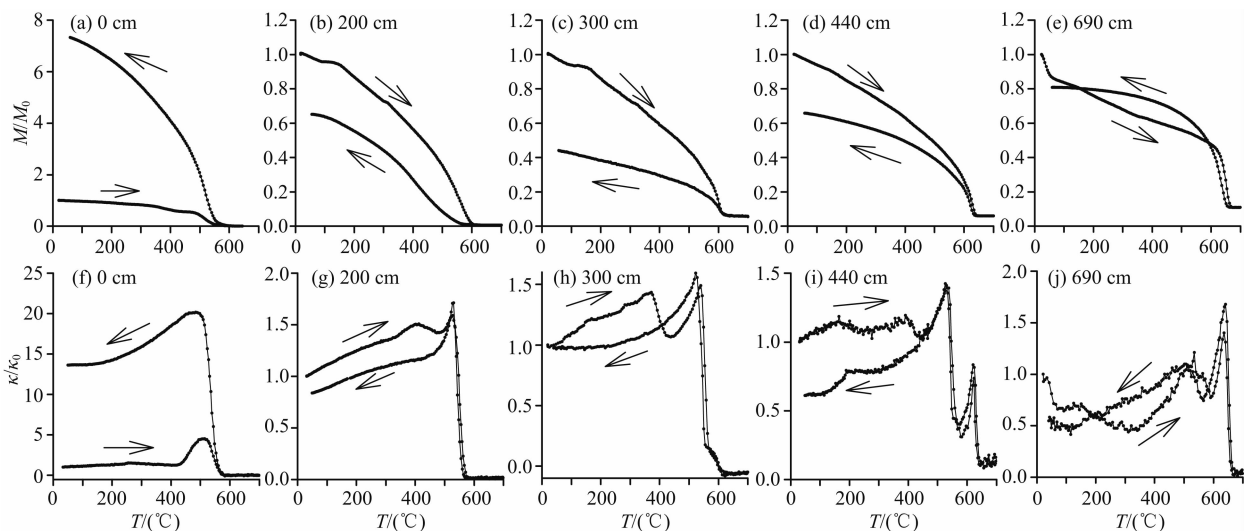


图 2 Long Reef Beach 古土壤剖面各地层典型样品热磁曲线

Fig. 2 Thermomagnetic curves of typical samples of the paleosol section in Long Reef Beach

为赤铁矿所造成;中新世红土矿层样品(图 2e)的 T_c 为 $675\text{ }^\circ\text{C}$,说明主要磁性矿物为赤铁矿,加热曲线在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 前磁化强度的迅速降低可能说明样品中含有针铁矿(Thompson and Oldfield, 1986).

对应样品的 κ - T 曲线在磁性矿物种类方面反映的信息与 M - T 曲线基本相同.全新世软土层样品(图 2f)加热曲线在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现明显的峰值,且冷却后样品磁化率升高的倍数更多,说明在氩气环境(还原环境)下有更多含铁硅酸盐矿物转化为磁铁矿(Hanesch and Petersen, 2006).中新世老成土层和红土矿层各样品(图 2g—2j)在居里点前均出现明显的 Hopkinson 峰,说明样品中含有 SD 颗粒磁性矿物,当温度升高到磁性矿物的解阻温度以上时,SD 颗粒解阻表现出 SP 颗粒的性质,磁化率迅速升高(Hopkinson, 1889; Collinson, 1983; 敖红和邓成龙, 2007). 3 m 处样品出现了 $580\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $620\text{ }^\circ\text{C}$ 两个 T_c ,说明部分低温氧化的磁铁矿在加热过程中被还原. 4.4 m 处样品不仅有 $580\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $645\text{ }^\circ\text{C}$ 两个 T_c ,而且在两个 T_c 前都出现了 Hopkinson 峰,证明有 SD 颗粒热稳定磁赤铁矿存在.中新世老成土层和红土矿层各样品在 T_c 前,随温度升高磁化率几乎呈直线下降,说明样品中含有较粗的 MD 颗粒磁性矿物(Hroudá, 1994).另外,红土矿层样品加热曲线在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 前磁化率也迅速降低,证明样品中确实有针铁矿存在(Özdemir and Dunlop, 1996).

3.2 常温磁学参数

磁化率(χ)、饱和磁化强度(M_s)、饱和等温剩磁(SIRM)、非磁滞剩磁磁化率(χ_{ARM})等常温磁学参数及各参数间比值,可反映样品中磁性矿物的种类、

含量及颗粒大小(Thompson and Oldfield, 1986).图 3 是 Long Reef Beach 古土壤剖面磁学参数随地层变化曲线.剖面中各地层 χ (图 3a)差别较大,介于 $(13\sim 1358)\times 10^{-8}\text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间.全新世软土层和中新世红土矿层 χ 低(平均值分别为 $50.7\times 10^{-8}\text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $29.7\times 10^{-8}\text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$),波动小.中新世老成土层 χ 高(平均值为 $384.8\times 10^{-8}\text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$),波动大, $1.2\sim 2.3\text{ m}$ 和 $3.5\sim 5\text{ m}$ 处获峰值,波动也最为剧烈, $2.4\sim 3.4\text{ m}$ 处 χ 值相对较小,也较为稳定.如图 3b, 3c 所示, M_s 、SIRM(本文中的 M_s 定义为磁滞回线中 1 T 时的磁化强度, SIRM 指样品在 1 T 磁场中磁化后所保留的剩磁)与 χ 具有相同的特征,说明剖面各地层中磁性矿物的种类和浓度都具有较大差别.百分比频率磁化率($\chi_{\text{fd}}\%$)可指示样品中超顺磁(SP)和单畴(SD)颗粒界限附近($0.02\sim 0.03\text{ }\mu\text{m}$)细粒亚铁磁性矿物含量(Dearing, 1999), Long Reef Beach 剖面中 $\chi_{\text{fd}}\%$ (图 3h)基本在 3% 以下,说明剖面中基本不含 SP 颗粒亚铁磁性矿物. χ_{ARM} 、 χ_{ARM}/χ 既可反映样品中磁性矿物含量也反映磁性矿物颗粒的大小,高值表示含较多 SD 颗粒(Dearing, 1999). Long Reef Beach 剖面中 χ_{ARM} (图 3d)与 χ 、 M_s 、SIRM 特征相一致, χ_{ARM}/χ (图 3e)在中新世老成土层获高值,全新世软土层和中新世红土矿层获低值,说明中新世老成土层可能含较多 SD 亚铁磁性矿物颗粒.剩磁矫顽力(B_{cr})和磁化系数(F_{300})可用于区分磁性矿物的类型(Thompson and Oldfield, 1986).如图 3g, 3i 所示, Long Reef Beach 剖面中 B_{cr} 随地层深度增加而不断波动增大, F_{300} 随地层深度增加而不断波动减小,说明随着地层深度的增加

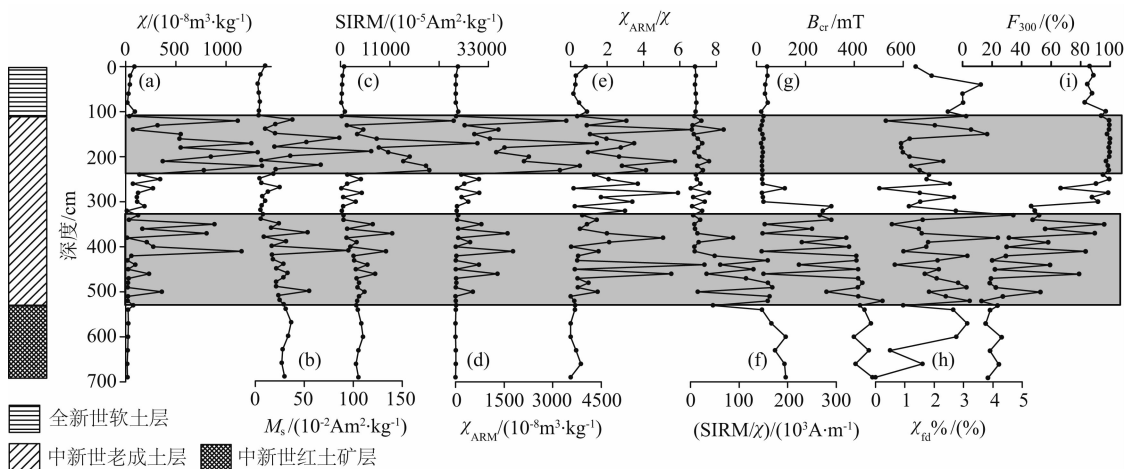


图 3 Long Reef Beach 古土壤剖面常温磁学参数

Fig. 3 Variations of magnetic parameters under room temperature of the paleosol section in Long Reef Beach

软磁性矿物在逐渐减少硬磁性矿物在逐渐增多。SIRM/ χ 指示磁性矿物颗粒大小和类型,高值代表高浓度的SD和反铁磁性矿物(Thompson and Oldfield, 1986)。Long Reef Beach剖面中SIRM/ χ (图3f)与 B_{cr} 相同,随地层深度增加而增大,进一步说明剖面底部含有更多硬磁性矿物。

图4是Long Reef Beach古土壤剖面各地层代表性样品的磁滞回线(未进行顺磁矫正),总体而言,各地层样品磁滞回线形态差别巨大,全新世软土层样品(图4a)磁滞回线的腰较细,即矫顽力(B_c)较小,在外加磁场500 mT时磁滞回线开始闭合,说明样品中载磁矿物主要为亚铁磁性矿物,同时可能含有少量的反铁磁性矿物。中新世老成土层样品(图4b—4d)随深度增加磁滞回线呈规律变化,2 m处样品磁滞回线在300 mT时就已经完全闭合, B_{cr} 小,说明载磁矿物主要是亚铁磁性矿物,基本不含反铁磁性矿物(Dunlop and Özdemir, 1997);3 m处样品磁滞回线出现“蜂腰”状形态,在500 mT时曲线仍未闭合, B_{cr} 增大,这种曲线形态一般是由软磁性矿物和硬磁性矿物的混合所致(Roberts et al., 1995; 敖红和邓成龙, 2007);4.4 m处样品磁滞回线呈更明显的“蜂腰”状形态,曲线在800 mT时才开始闭合, B_{cr} 接近300 mT,说明样品中硬磁性矿物的比例增加。中新世红土矿层样品磁滞回线(图3e, 3f)形

态较为一致,都呈“粗腰”型,曲线在1 T磁场下仍未闭合, B_{cr} 大于400 mT,说明主要载磁矿物为反铁磁性矿物(Dunlop and Özdemir, 1997)。

4 讨论

4.1 Long Reef Beach 古土壤剖面岩石磁学特征

磁性特征主要包括磁性矿物种类、含量及颗粒大小,结合上述常温磁学参数和热磁曲线,基本可以确定Long Reef Beach古土壤剖面的岩石磁学特征。

对剖面所有样品进行了高温磁学测量(包括 $M-T$ 曲线和 $\kappa-T$ 曲线),分析发现样品 T_c 随地层深度的增加而逐渐升高(如图5),说明随地层深度变化磁性矿物种类发生变化。全新世软土层样品 T_c 接近580 °C,结合样品磁滞回线特征,说明全新世软土层中主要磁性矿物为磁铁矿,但近地表的3个样品 T_c 小于580 °C,推测可能是磁铁矿晶格中部分Fe被Ti替代所致(Liu et al., 2012)。中新世老成土层随深度增加,样品的 T_c 由580 °C逐渐升高到645 °C左右。根据热磁曲线(图2b—2d, 2f—2i)和磁滞回线(图4b—4d)特征,1.2~2.3 m处样品的主要磁性矿物为磁铁矿;2.3~3.5 m处样品中磁铁矿颗粒被低温氧化,形成磁铁矿内核和磁赤铁矿外壳的双层结构,使其 T_c 升高,且随地层深度增加氧化程度

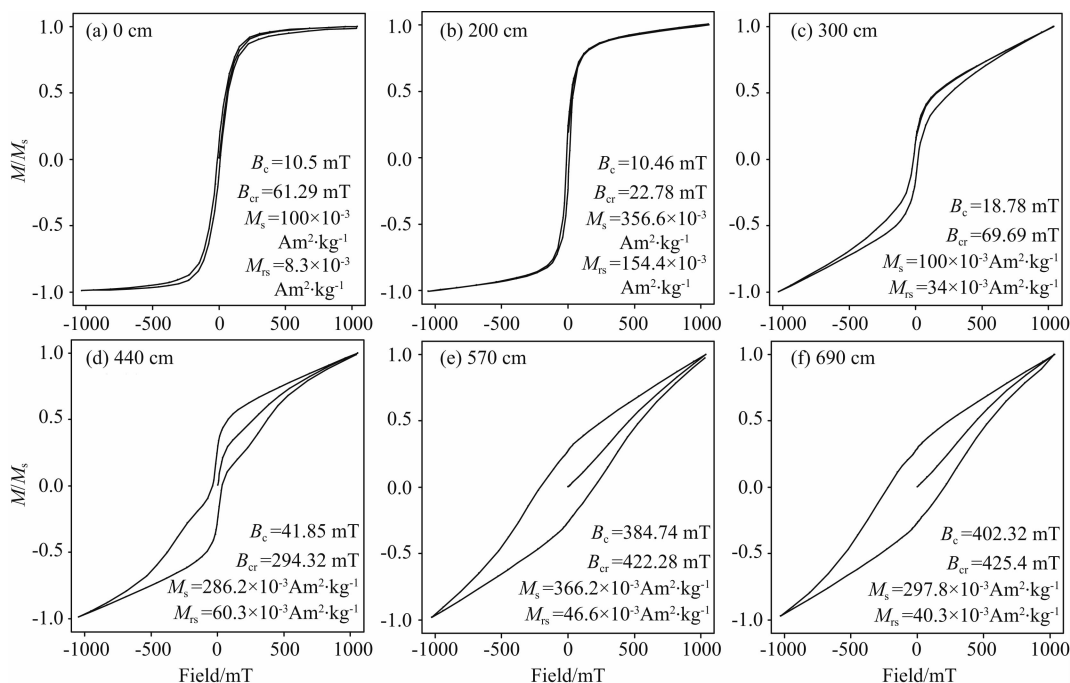


图4 Long Reef Beach古土壤剖面各地层典型样品磁滞回线

Fig. 4 Magnetic hysteresis loops of typical samples of the paleosol section in Long Reef Beach

加强,样品中开始出现反铁磁性矿物赤铁矿;3.5~5 m 处样品中主要载磁矿物已转变为部分热稳定磁赤铁矿,赤铁矿的含量增多.中新世红土矿层样品 T_c 稳定在 675 °C,磁滞回线呈“粗腰”形(图 4e, 4f), B_{cr} 超过 400 mT,说明主要磁性矿物为赤铁矿.同时,加热曲线在 120 °C 前磁化强度和磁化率都有明显下降,说明该层含有针铁矿. Hunt 等(1977)对悉尼地区中新世红土矿层的矿物成分进行了研究,认为该地层中铁氧化物主要为赤铁矿和磁赤铁矿,同时有极少量针铁矿存在, Fe_2O_3 的含量为 9.55%~35.08%,赤铁矿和磁赤铁矿都具有完好的晶体结构,晶粒大小在 0.5~2.5 μm 之间,针铁矿的晶型较差.这与本文中的热磁曲线所反映的结果相同.另外,样品热磁曲线和磁滞回线所反映的磁性矿物种类随地层的这种变化,与 B_{cr} 、 F_{300} 和 $SIRM/\chi$ 所反映的地层中磁性矿物软硬程度的变化是一致的.

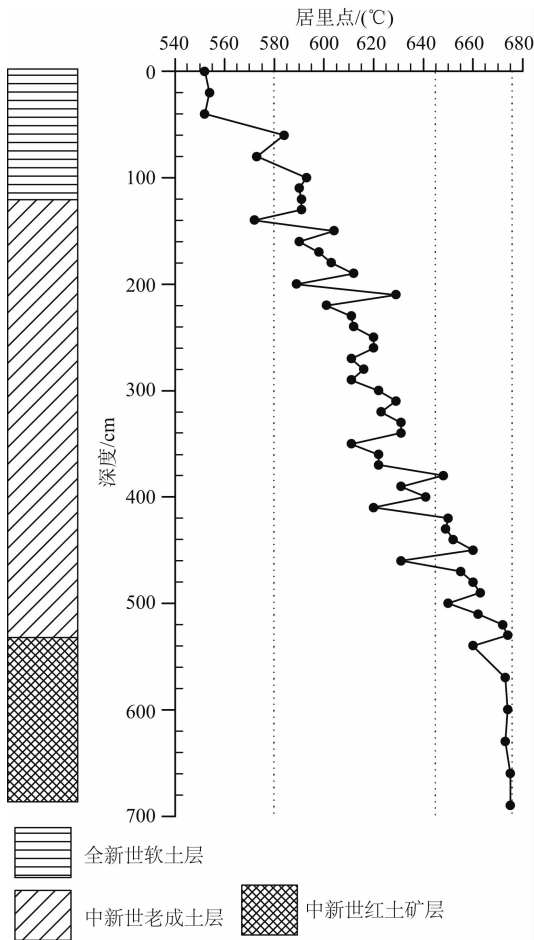


图 5 Long Reef Beach 古土壤剖面样品居里点随地层深度变化曲线

Fig. 5 Curie temperature variation against depth of the paleosol section in Long Reef Beach

部分常温磁学参数及其比值,可以反映磁性矿物颗粒的大小. $\chi_{fd}\%$ 表明 Long Reef Beach 古土壤剖面中基本不含 SP 亚铁磁性矿物颗粒. χ_{ARM}/χ 在中新世老成土层获高值,但波动较大,介于 0.2~7.3 之间,全新世软土层和中新世红土矿层 χ_{ARM}/χ 值较低,基本在 1 以下.黄土高原黄土-古土壤序列中古土壤层有很高的 SD 含量,全新世古土壤的 χ_{ARM}/χ 为 5(贾佳等, 2009),强发育古土壤层 χ_{ARM}/χ 可达 8(Wang et al., 2006),对比说明 Long Reef Beach 剖面中,中新世老成土层中也含有较多的 SD 颗粒亚铁磁性矿物.中新世老成土层和中新世红土矿层样品的 $\kappa-T$ 曲线,在 T_c 前出现明显的 Hopkinson 峰,也说明这两个地层含有 SD 颗粒,而中新世红土矿层 χ_{ARM}/χ 值较低,则是因为该层磁性矿物以赤铁矿为主,磁性较弱所致.中新世老成土层和中新世红土矿层各样品 $\kappa-T$ 曲线,在 T_c 前随温度升高磁化率快速下降,说明地层中同时含有 MD 颗粒磁性矿物. $\chi_{fd}\%$ 、 χ_{ARM}/χ 均说明全新世软土层磁铁矿颗粒较粗,推测可能以 MD 颗粒为主.

Day 图(Day et al., 1997)可以用来表示磁性矿物颗粒的平均大小,Long Reef Beach 剖面各地层样品的 Day 图(图 6)与上文分析结果较为一致.从图中可以看出,全新世软土层样品主要落在 MD 区域,同时有 2 个样品落在 PSD(假单畴)区域;中新世老成土层样品颗粒分布范围较广,主要以 PSD 为主,其次是 SD,最后是 MD;中新世红土矿层以 SD 为主,同时含有 MD 和 PSD,根据 Hunt 等(1977)的研究结果,中新世红土矿层中赤铁矿晶粒大小在 0.5~2.5 μm 之间,与本文 Day 图结果一致.

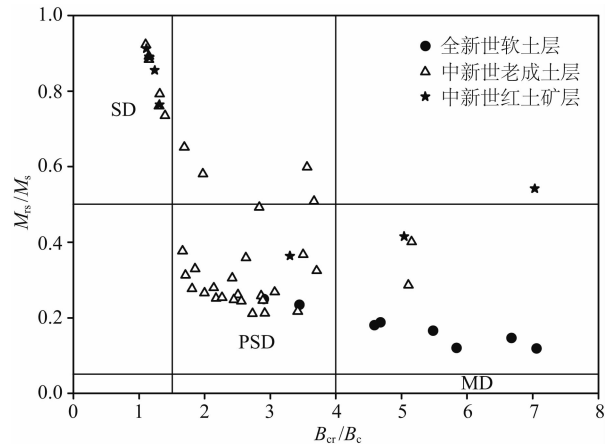


图 6 Long Reef Beach 古土壤剖面样品 Day 图

Fig. 6 Day plot of the paleosol section in Long Reef Beach

由于磁性矿物种类差异, Long Reef Beach 剖面中 χ 、 M_s 、SIRM、 χ_{ARM} 随地层变化曲线, 更多反映的是磁性矿物种类随地层变化信息, 并不能直观反映各地层中磁性矿物的含量. 全新世软土层 χ 平均为 $50.7 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, 与黄土高原黄土层磁化率相当(邓成龙等, 2007; 符超峰等, 2009). 该层中主要载磁矿物为 MD 颗粒磁铁矿, 也与黄土层中磁性矿物特征相同, 因此判断全新世软土层中磁性矿物含量与黄土高原黄土层相当. 中新世老成土层自上而下磁性矿物由磁铁矿逐渐转变为磁赤铁矿, χ 平均为 $384.8 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, 高于黄土高原强发育古土壤层磁化率(Wang et al., 2006). 磁赤铁矿的磁化率稍低于磁铁矿, 加之该层中含有部分弱磁性赤铁矿, 因此判断中新世老成土层磁性矿物含量高于黄土高原强发育古土壤层. 中新世砖红壤层主要磁性矿物为赤铁矿, χ 平均为 $29.7 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, 但该层 χ 受到其他强磁性矿物(磁赤铁矿)的影响, 亚铁磁性矿物与赤铁矿的磁化率相差 3 个数量级, 因此不能利用 χ 值对该地层中赤铁矿的含量进行简单估算. 结合野外观察和该层土壤的结构、颜色, 我们比较认同 Hunt 等(1977)的结论, 磁性矿物含量在 9.55%~35.08%.

4.2 中新世老成土层和红土矿层磁性矿物转化及环境意义

中新世老成土层随地层深度增加主要磁性矿物由磁铁矿转变为磁赤铁矿, 随着磁铁矿向磁赤铁矿的转化, 开始出现赤铁矿, 且含量逐渐增多. 中新世红土矿层中磁性矿物主要为赤铁矿, 同时含少量磁赤铁矿和针铁矿. 从土壤形态来看, 中新世老成土层属于淋溶层, 中新世红土矿层属于淀积层. 中新世时期澳大利亚板块还未漂移至现今位置, 悉尼当时的古地理纬度为 45°S — 50°S (Johnson et al., 1976). Retallack(2010)认为砖红壤地层的形成对应着一种全球性高温多雨、大气 CO_2 浓度高($754 \pm 153 \mu\text{L/L}$)、地表化学风化强烈的极端气候. 同时他根据当地的植物碎屑和根系化石, 推测 Long Reef Beach 古土壤形成时期当地是一种季节性湿润气候, 并计算出当时的降雨量可能为 1050~1400 mm 左右(Retallack, 1997a). 由此可以推测, 丰富的降水, 加之母质为三叠纪砂岩, 排水性良好, 导致上部淋溶层(中新世老成土层)中铁氧化物的流失. 尤其是有植物根系发育的地方, 水沿着植物根茎和土壤孔隙更易发生淋溶, 从而形成网纹层, 这也是导致中新世老成土层 χ 、 M_s 、SIRM 等磁学参数波动大的原因. 在当时的高温

氧化环境下, 磁铁矿在淋溶过程中经氧化、压实作用逐渐转化为磁赤铁矿和赤铁矿. 随地层深度增加水分逐渐减少, 铁最终在红土矿层淀积, 磁赤铁矿晶体结构发生变化, 转变为赤铁矿, 而相对充足的水分也使地层底部出现少量针铁矿.

自然界中磁赤铁矿的形成包括磁铁矿的低温氧化和纤铁矿的脱水(Mullins, 1977). 其中最主要的方式便是磁铁矿的低温氧化, 且温度越高氧化程度越强. 在我国黄土高原地区, 黄土-古土壤层中也存在磁赤铁矿化的磁铁矿, 古土壤层中细小的磁铁矿甚至完全转变为磁赤铁矿(Liu et al., 2004; Deng et al., 2006). Long Reef Beach 古土壤剖面中, 中新世老成土层样品 T_c . 自上而下由 580°C 逐渐升高到 645°C , 说明磁赤铁矿是由磁铁矿在风化淋溶过程中低温氧化形成的, 并且随地层深度增加氧化程度逐渐增强, 磁性矿物由磁铁矿-磁赤铁矿化的磁铁矿-磁赤铁矿逐渐过渡. 与 $M-T$ 曲线相比, 3 m 和 4.4 m 处样品的 $\kappa-T$ 曲线(图 2h, 2i)除磁赤铁矿的 T_c 外还出现了磁铁矿的 T_c , 说明部分不稳定磁赤铁矿还原为磁铁矿. 中新世红土矿层是铁氧化物的富集层, 磁赤铁矿随水淋溶迁移至该层后淀积, 经高温压实作用再结晶形成赤铁矿. 磁赤铁矿和赤铁矿的形成, 尤其是赤铁矿的高度富集, 证明 Long Reef Beach 中新世古土壤形成时期确实对应着一种高温氧化环境.

磁赤铁矿一般是热不稳定的, 随温度升高转变为赤铁矿, 转变温度为 $250 \sim 900^\circ\text{C}$, 转变温度的高低与样品形成过程或形成后的条件有关, 如结晶度、杂质含量和粒子形态等(De Boer and Dekkers, 1996). 刘秀铭等(2010)将磁赤铁矿划分为三种类型: A 热不稳定型, 样品加热至 250°C 以上即开始转化为赤铁矿, 不能测量出居里点, 如中国黄土高原黄土-古土壤序列中, 成土作用形成的磁赤铁矿; B 部分热稳定型, 可以测量出居里点, 但在空气中加热至 700°C 后便转化为赤铁矿; C 热稳定型, 加热曲线与冷却曲线均显示磁赤铁矿的居里点, 本文中报道的磁赤铁矿即属于这种类型. 在空气(氩气)环境中加热至 700°C , 样品失去部分磁化强度(磁化率), 说明部分磁赤铁矿是热稳定的. 这种热稳定磁赤铁矿前人亦有报道, 如单畴磁铁矿经快速氧化而形成的磁赤铁矿、天然样品等(刘秀铭等, 2013). 磁赤铁矿的热稳定性与样品颗粒大小有关, 颗粒越粗热稳定性越强, 另外, Al^{3+} 对 Fe^{3+} 的替代也会使磁赤铁矿的晶体结构更加牢固, 从而具有热稳定性(Sidhu, 1988). 中新

世老成土层中,磁赤铁矿颗粒较粗,以 PSD 为主,并含有 MD 颗粒,据此可以推测,那部分热稳定磁赤铁矿可能正是粗颗粒部分。天然样品中 Al 替代现象是普遍存在的,所以 Long Reef Beach 古土壤剖面中,磁赤铁矿也可能受到 Al 替代作用的影响,而具有热稳定性。

5 结论

通过对澳大利亚悉尼 Long Reef Beach 中新世古土壤剖面系统的岩石磁学分析,发现全新世软土层主要磁性矿物为 MD 颗粒磁铁矿,磁性矿物含量与黄土高原黄土层相当。中新世老成土层随地层深度增加主要磁性矿物由磁铁矿转变为磁赤铁矿,随着磁铁矿向磁赤铁矿的转化,开始出现赤铁矿,并逐渐增多;磁性矿物粒径分布较广,以 PSD 颗粒为主,其次为 SD 颗粒,同时含有少量 MD 颗粒;磁性矿物含量高于黄土高原强发育古土壤层。中新世红土矿层主要磁性矿物为赤铁矿,同时含有少量磁赤铁矿和针铁矿,属于铁的富集层;赤铁矿以 SD 颗粒为主,含少量 PSD 和 MD 颗粒。

Long Reef Beach 中新世古土壤形成时期,对应着一种全球性高温多雨气候,地表化学风化作用十分强烈。丰富的降水,导致中新世老成土层发生淋溶作用,磁铁矿在向下淋溶迁移过程中逐渐氧化为磁赤铁矿,磁赤铁矿最终在红土矿层淀积,经高温压实作用再结晶转化为赤铁矿。磁性矿物转化过程可概括为磁铁矿-磁赤铁矿化的磁铁矿-磁赤铁矿-赤铁矿,其中部分磁赤铁矿由于颗粒较粗或 Al 替代作用使其具有热稳定性,在空气(氩气)环境中加热到 700 °C 未发生转化。

References

Ao H, Deng C L. 2007. Review in the identification of magnetic minerals. *Progress in Geophysics* (in Chinese), 22(2): 432-442, doi: 10.3969/j.issn.1004-2903.2007.02.015.

Cogoini M, Elmore R D, Soreghan G S, et al. 2001. Contrasting rock-magnetic characteristics of two upper Paleozoic loessite-paleosol profiles. *Physics and Chemistry of the Earth, Part A: Solid Earth and Geodesy*, 26(11-12): 905-910, doi: 10.1016/S1464-1895(01)00140-5.

Collinson D W. 1983. *Methods in Rock Magnetism and Palaeomagnetism: Techniques and Instrumentation*. Chapman & Hall.

Day R, Fuller M, Schmidt V A. 1977. Hysteresis properties of titanomagnetites: Grain-size and compositional dependence.

Physics of the Earth and Planetary Interiors, 13(4): 260-267, doi: 10.1016/0031-9201(77)90108-X.

De Boer C B, Dekkers M J. 1996. Grain-size dependence of the rock magnetic properties for a natural maghemite. *Geophysical Research Letters*, 23(20): 2815-2818, doi: 10.1029/96GL00781.

Dearing J. 1999. Magnetic susceptibility. // Oldfield F, Walden J, Smith J eds. *Environmental Magnetism: A Practical Guide, Technical Guide, Vol. 6*. London: Quaternary Research Association, 35-62.

Deng C L, Liu Q S, Pan Y X, et al. 2007. Environmental magnetism of Chinese loess-paleosol sequences. *Quaternary Sciences* (in Chinese), 27(2): 193-209.

Deng C L, Shaw J, Liu Q S, et al. 2006. Mineral magnetic variation of the Jingbian loess/paleosol sequence in the northern Loess Plateau of China: Implications for Quaternary development of Asian aridification and cooling. *Earth and Planetary Science Letters*, 241(1-2): 248-259, doi: 10.1016/j.epsl.2005.10.020.

Dunlop D J, Özdemir Ö. 1997. *Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers*. Cambridge: Cambridge University Press.

Faniran A. 1968. A deeply-weathered surface and its destruction: a geomorphological study of duricrusts in the northern Sydney district [Ph. D. thesis]. Sydney: University of Sydney.

Faniran A. 1971. The parent material of Sydney laterites. *Journal of the Geological Society of Australia*, 18(2): 159-164.

Fu C F, Song Y G, Qiang X K, et al. 2009. Environmental magnetism and its application progress in paleoclimatic and paleoenvironmental changes. *Journal of Earth Sciences and Environment* (in Chinese), 31(3): 312-322.

Goguitchaichvili A, Morales J, Urrutia-Fucugauchi J, et al. 2001. On the use of continuous thermomagnetic curves in paleomagnetism: a cautionary note. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 333(11): 699-704, doi: 10.1016/S1251-8050(01)01686-x.

Hanesch M H, Petersen S N. 2006. Thermomagnetic measurements of soil iron minerals: the role of organic carbon. *Geophysical Journal International*, 165(1): 53-61, doi: 10.1111/j.1365-246X.2006.02933.x.

Hao Q Z, Oldfield F, Bloemendal J, et al. 2008. The magnetic properties of loess and paleosol samples from the Chinese Loess Plateau spanning the last 22 million years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 260(3-4): 389-404, doi: 10.1016/j.palaeo.2007.11.010.

Hao Q Z, Oldfield F, Bloemendal J, et al. 2009. The record of changing hematite and goethite accumulation over the past 22 Myr on the Chinese Loess Plateau from magnetic measurements and diffuse reflectance spectroscopy. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* (1978-2012), 114(B12), doi: 10.1029/2009JB006604.

Hao Q Z, Oldfield F, Bloemendal J, et al. 2012. Hysteresis and thermomagnetic properties of particle-sized fractions from loess and palaeosol samples spanning 22 Myr of accumulation on the Chinese Loess Plateau. *Geophysical Journal International*, 191(1): 64-77, doi: 10.1111/j.1365-246X.2012.05622.x.

- Heller F, Liu T S. 1982. Magnetostratigraphical dating of loess deposits in China. *Nature*, 300 (5891): 431-433, doi: 10.1038/300431a0.
- Heller F, Liu T S. 1984. Magnetism of Chinese loess deposits. *Geophysical Journal International*, 77(1): 125-141, doi: 10.1111/j.1365-246X.1984.tb01928.x.
- Hopkinson J. 1889. Magnetic and other physical properties of iron at a high temperature. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. A*, 46: 443-465.
- Hrouda F. 1994. A technique for the measurement of thermal changes of magnetic susceptibility of weakly magnetic rocks by the CS-2 apparatus and KLY-2 Kappabridge. *Geophysical Journal International*, 118 (3): 604-612, doi: 10.1111/j.1365-246X.1994.tb03987.x.
- Hunt P A, Mitchell P B, Paton T R. 1977. "Laterite profiles" and "lateritic ironstones" on the Hawkesbury sandstone, Australia. *Geoderma*, 19 (2): 105-121, doi: 10.1016/0016-7061(77)90019-2.
- Jia J, Xia D S, Wei H T, et al. 2009. Asynchronous evolution of East Asia summer and winter monsoons of the Holocene recorded by Yao County Loess. *Quaternary Sciences* (in Chinese), 29(5): 966-975.
- Johnson B D, Powell C M, Veevers J J. 1976. Spreading history of the eastern Indian Ocean and Greater India's northward flight from Antarctica and Australia. *Geological Society of America Bulletin*, 87(11): 1560-1566, doi: 10.1130/0016-7606(1976)87<1560:SHOTEI>2.0.CO;2.
- Kukla G, Heller F, Liu X M, et al. 1988. Pleistocene climates in China dated by magnetic susceptibility. *Geology*, 16(9): 811-814, doi: 10.1130/0091-7613(1988)016<0811:PCICDB>2.3.CO;2.
- Liu Q S, Banerjee S K, Jackson M J, et al. 2004. New insights into partial oxidation model of magnetites and thermal alteration of magnetic mineralogy of the Chinese loess in air. *Geophysical Journal International*, 158 (2): 506-514, doi: 10.1111/j.1365-246X.2004.02348.x.
- Liu Q S, Roberts A P, Larrasoana J C, et al. 2012. Environmental magnetism: principles and applications. *Reviews of Geophysics*, 50 (4), doi: 10.1029/2012RG000393.
- Liu X M, Lü B, Li P Y, et al. 2013. Effects of heating environments on thermomagnetic behaviors of synthetic maghemite. *Chinese Journal of Geophysics* (in Chinese), 56 (5): 1560-1567, doi: 10.6038/cjg20130514.
- Liu X M, Shaw J, Jiang J Z, et al. 2010. Analysis on variety and characteristics of maghemite. *Sci. China Earth Sci.* (in Chinese), 40(5): 592-602, doi: 10.1007/s11430-010-0030-2.
- Mullins C E. 1977. Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science—a review. *Journal of Soil Science*, 28 (2): 223-246, doi: 10.1111/j.1365-2389.1977.tb02232.x.
- Özdemir Ö, Dunlop D J. 1996. Thermoremanence and Néel temperature of goethite. *Geophysical Research Letters*, 23(9): 921-924, doi: 10.1029/96GL00904.
- Qiang X K, An Z S, Song Y G, et al. 2010. New eolian red clay sequence on the western Chinese Loess Plateau linked to onset of Asian desertification about 25 Ma ago. *Sci. China Earth Sci.*, 54(1): 136-144, doi: 10.1007/s11430-010-4126-5.
- Retallack G J. 1976. Triassic palaeosols in the Upper Narrabeen Group of New South Wales. Part I: features of the palaeosols. *Journal of the Geological Society of Australia*, 23(4): 383-399.
- Retallack G J. 1977. Triassic palaeosols in the Upper Narrabeen Group of New South Wales. Part II: Classification and reconstruction. *Journal of the Geological Society of Australia*, 24 (1-2): 19-35.
- Retallack G J. 1997a. Palaeosols in the Upper Narrabeen Group of New South Wales as evidence of Early Triassic palaeoenvironments without exact modern analogues. *Australian Journal of Earth Sciences: An International Geoscience Journal of the Geological Society of Australia*, 44 (2): 185-201, doi: 10.1080/08120099708728303.
- Retallack G J. 1997b. A Colour Guide to Paleosols. Michigan: John Wiley & Sons Ltd.
- Retallack G J. 2010. Lateritization and bauxitization events. *Economic Geology*, 105(3): 655-667, doi: 10.2113/gsecongeo.105.3.655.
- Roberts A P, Cui Y L, Verosub K L. 1995. Wasp-waisted hysteresis loops; Mineral magnetic characteristics and discrimination of components in mixed magnetic systems. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* (1978—2012), 100 (B9): 17909-17924, doi: 10.1029/95JB00672.
- Sidhu P S. 1988. Transformation of trace element-substituted maghemite to hematite. *Clays Clay Miner*, 36(1): 31-38.
- Soreghan G S L, Elmore R D, Lewchuk M T. 2002. Sedimentologic-magnetic record of western Pangean climate in upper Paleozoic loessite (lower Cutler beds, Utah). *Geological Society of America Bulletin*, 114(8): 1019-1035, doi: 10.1130/0016-7606(2002)114<1019:SMROWP>2.0.CO;2.
- Thompson R, Oldfield F. 1986. Environmental Magnetism. London: Allen and Unwin.
- Tramp K L, Soreghan G S L, Elmore R D. 2004. Paleoclimatic inferences from paleopedology and magnetism of the Permian Maroon Formation loessite, Colorado, USA. *Geological Society of America Bulletin*, 116(5-6): 671-686, doi: 10.1130/B25354.1.
- Van Velzen A J, Dekkers M J. 1999a. The incorporation of thermal methods in mineral magnetism of loess-paleosol sequences; a brief overview. *Chinese Science Bulletin*, 44(S): 53-63.
- Van Velzen A J, Dekkers M J. 1999b. Low-temperature oxidation of magnetite in loess-paleosol sequences: a correction of rock magnetic parameters. *Studia Geophysica et Geodaetica*, 43 (4): 357-375, doi: 10.1023/A:1023278901491.
- Wang X S, Yang Z Y, Løvlie R, et al. 2006. Environmental magnetism and paleoclimatic interpretation of the Sanmenxia loess-paleosol sequence in the southeastern extremity of the Chinese Loess Plateau. *Chinese Science Bulletin*, 51 (22): 2755-2762, doi: 10.1007/s11434-006-2192-z.

附中文参考文献

- 敖红, 邓成龙. 2007. 磁性矿物的磁学鉴别方法回顾. 地球物理学进展, 22(2): 432-442, doi: 10.3969/j.issn.1004-2903.2007.02.015.
- 邓成龙, 刘青松, 潘永信等. 2007. 中国黄土环境磁学. 第四纪研究, 27(2): 193-209.
- 符超峰, 宋友桂, 强小科等. 2009. 环境磁学在古气候环境研究中

- 的回顾与展望. 地球科学与环境学报, 31(3): 312-322.
- 贾佳, 夏敦胜, 魏海涛等. 2009. 耀县黄土记录的全新世东亚冬夏季风非同步演化. 第四纪研究, 29(5): 966-975.
- 刘秀铭, Shaw J, 蒋建中等. 2010. 磁赤铁矿的几种类型与特点分析. 中国科学: 地球科学, 40(5): 592-602.
- 刘秀铭, 吕镜, 李平原等. 2013. 加热环境对人工合成磁赤铁矿热磁行为的影响. 地球物理学报, 56(5): 1560-1567, doi: 10.6038/cjg20130514.

(本文编辑 何燕)